

Sulfuros fotocatalizadores que utilizan ampliamente el espectro de luz visible

José C. Conesa^{1*}, Raquel Lucena¹, Fernando Fresno¹, Perla Wahnón², Pablo Palacios², Yohanna Seminovski²

¹Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, 28049 Madrid (España)

²Instituto de Energía Solar, Universidad Politécnica de Madrid, 28040 Madrid (España)

*jcconesa@icp.csic.es

Introducción

Cuando se usa fotocatalisis, tanto para procesos de descontaminación como para síntesis química específica y (especialmente) para aprovechamiento de energía solar, importa aprovechar un rango muy amplio de luz visible. Para ello se estudian hoy principalmente óxidos (con o sin adición de aniones que disminuyen el gap como el nitrógeno); los sulfuros, como el bien conocido CdS, tienen estabilidad limitada, sobre todo para procesos de fotooxidación en presencia de agua en los que sufren corrosión. Aquí se presentan estudios sobre sulfuros como el In_2S_3 y el SnS_2 (con bandgaps respectivos de 2.0 y 2.2 eV [1]) cuyos metales tienen mayor valencia y coordinación octaédrica, y en los que por ambos factores cabe suponer que su red cristalina, más compacta, tendrá mayor estabilidad. Se muestra también que mediante un dopado importante con vanadio se puede extender su rango espectral de fotoactividad, lo que se atribuye a la formación de una banda intermedia que posibilita el uso de dos fotones con energía inferior al bandgap para conseguir una excitación completa en el semiconductor; este proceso ha sido propuesto últimamente para aumentar el rendimiento de las células fotovoltaicas [2].

Experimental

La preparación de In_2S_3 y SnS_2 , con o sin vanadio, y de CdS (usado como referencia) se ha realizado por métodos solvotermales según se ha descrito anteriormente [3]; el nivel de dopado con vanadio es próximo al 10% en ambos casos. Se han caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y espectroscopía UV-Vis-NIR de reflectancia difusa. La reacción fotocatalítica de prueba empleada es la fotooxidación de ácido fórmico acuoso, con el fotocatalizador en forma de polvo en suspensión agitada irradiada con una lámpara de Xe; la longitud de onda λ puede escogerse con filtros que transmiten intervalos de λ de anchura ≈ 50 nm, y la degradación del HCOOH se sigue por espectrofotometría. La estructura electrónica de los materiales se modeliza con cálculos DFT (programa VASP, con desarrollo de las funciones electrónicas en ondas planas y representación de los electrones internos mediante el método PAW).

Resultados y Discusión

Tanto el In_2S_3 , con su estructura de espinela con vacantes catiónicas tetraédricas, como el SnS_2 , con su estructura laminar (Fig. 1), se obtienen bien cristalizados (Fig. 2); sus áreas BET son respectivamente 40 y 36 m^2/g . Los materiales dopados con vanadio tienen un grado de cristalinidad análogo, e incluyen a este elemento en su red cristalina, como se verifica con HR-TEM ayudada por espectroscopía EDS. Según los cálculos cuánticos

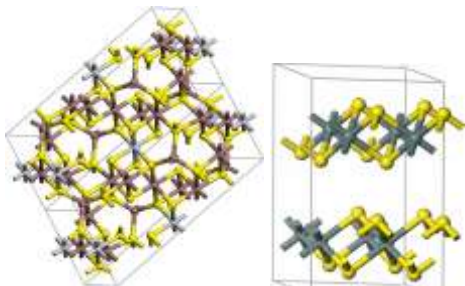


Fig. 1- Estructuras cristalinas del In_2S_3 (mostrando sustitución parcial del In octaédrico) y SnS_2

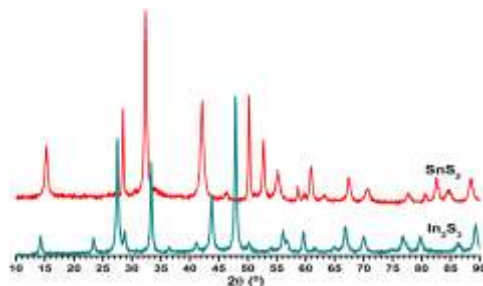


Fig. 2- Difractogramas de In_2S_3 y SnS_2 obtenidos por método hidrotermal

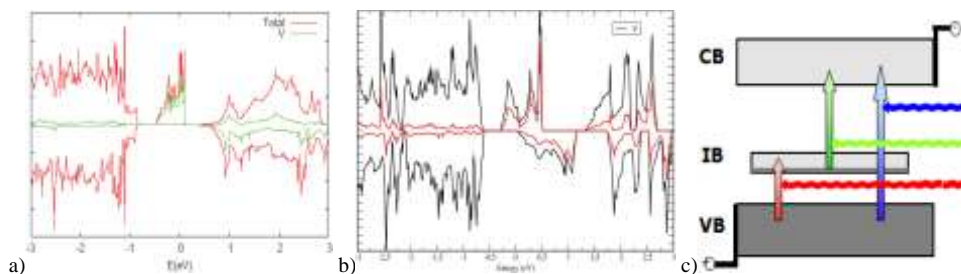


Fig. 3- Densidad de estados, según DFT, de a) $\text{V}:\text{In}_2\text{S}_3$, b) $\text{V}:\text{SnS}_2$. c) Esquema del sistema de la banda intermedia (IB): fotones de energía $< E_g$ excitan electrones de la de valencia (VB) a la de conducción (CB) en dos pasos

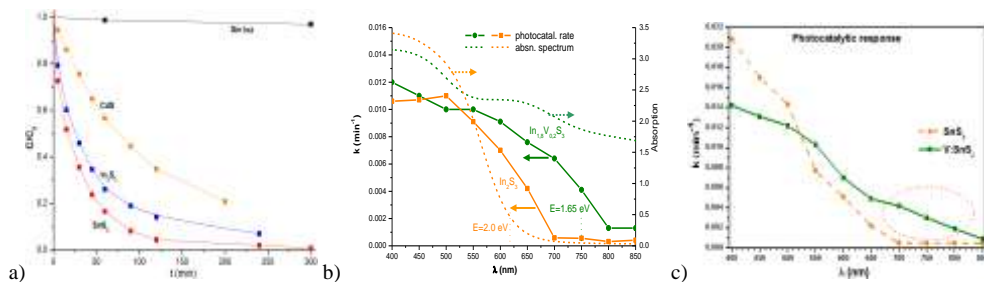


Fig. 4-a) Degradación fotocatalítica de HCOOH con luz de lámpara de Xe (sin filtros). b) Constante de velocidad del fotoproceso en función de λ (usando filtros) para In_2S_3 con y sin vanadio, comparando con los respectivos espectros Vis-NIR. c) Datos análogos de velocidad de fotoreacción para SnS_2 con y sin vanadio

(Fig. 3a,b), la sustitución de In o Sn octaédricos por V hace aparecer en el gap una banda intermedia relativamente deslocalizada y parcialmente ocupada, tal como se necesita para el proceso de absorción de dos fotones (Fig. 3c). Bajo iluminación con la lámpara de Xe, con luz no filtrada, ambos sulfuros catalizan la degradación del HCOOH más eficazmente que el CdS (Fig. 4a). La respuesta espectral del proceso se mide usando los filtros, y se comprueba que el rango de luz activa, que coincide con el correspondiente al bandgap para los sulfuros no dopados, se amplía hasta cubrir todo el rango visible cuando se incluye el vanadio (Fig. 4b,c), de la misma forma que se amplía el espectro de absorción en concordancia con los cálculos DFT. Además se comprueba que estos sulfuros son más resistentes a la fotocorrosión que el CdS, especialmente en el caso del SnS_2 .

Importancia

In_2S_3 y SnS_2 , preparados hidrotermalmente, son fotocatalizadores más activos y estables (y menos tóxicos) que el CdS en la oxidación de orgánicos en solución acuosa; todo el rango de luz que absorben es activo en ello. Si se dopan con V su rango de actividad se extiende hasta cubrir todo el espectro visible, confirmando las predicciones de cálculos cuánticos. Podrían constituir sistemas prometedores para la fotoproducción de H_2 con luz solar.

Referencias

1. a) Kambas, K., Anagnostopoulos, A., Ves, S., Ploss, B., y Spyridelis, J. *Phys. Stat. Sol.* (b) 127, 201 (1985). b) Greenaway, D.L., y Nitsche, R., *J. Phys. Chem. Solids* 26, 1445 (1965).
2. Luque, A. y Martí, A. *Phys. Rev. Lett.* 78, 5014 (1997).
3. a) Lucena, R., Aguilera, I., Palacios, P., Wahnón, P., y Conesa, J.C., *Chem. Mater.* 20, 5125 (2008). b) Lucena, R., Fresno, F., y Conesa, J.C., *Appl. Catal. A: General*, 415–416, 111 (2012).